

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 24 November 2000 (24.11.00)	Applicant's or agent's file reference ZE-752
International application No. PCT/JP00/02826	
International filing date (day/month/year) 28 April 2000 (28.04.00)	Priority date (day/month/year) 28 April 1999 (28.04.99)
Applicant KAWATA, Keiichi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 06 November 2000 (06.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference ZE-752	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02826	International filing date (day/month/year) 28 April 2000 (28.04.00)	Priority date (day/month/year) 28 April 1999 (28.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B32B 27/00		
Applicant NIPPON ZEON CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 06 November 2000 (06.11.00)	Date of completion of this report 22 March 2001 (22.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02826

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (11/15/2011)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02826

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-11	YES
	Claims	12-19	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims	12-19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 12 to 19

Cited document 1 (JP, 11-77924, A) describes a multilayered product comprising an alicyclic polymer layer, a thermoplastic resin layer, and an LLDPE layer (Claims, Par. No. [0029]); in consideration of such matters as resin characteristics, this product is found to include the characteristics specified by claim 12.

Cited document 2 (JP, 8-267679, A) describes a multilayered product comprising an alicyclic polymer layer, a thermoplastic resin layer, and an LLDPE layer (Claims); in consideration of such matters as resin characteristics, this product is found to include the characteristics specified by claim 12.

Cited document 3 (JP, 10-237234, A) describes a multilayered product comprising an alicyclic polymer layer, a thermoplastic resin layer, and an LLDPE layer (Claims); in consideration of such matters as resin characteristics, this product is found to include the characteristics specified by claim 12.

Claims 12 to 16, 18, 19

Cited document 4 (JP, 11-105217, A) describes a multilayered product comprising an alicyclic polymer layer, a thermoplastic resin layer, and an LLDPE layer (Claims, Par. No. [0044]); in consideration of such matters as resin characteristics, this product is found to include the characteristics specified by claim 12.

THIS PAGE BLANK

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP, 11-77924, A (Tosero K.K.), 23 March, 1999 (23.03.99), Claims; Par. No. [0029] (Family: none)	1-11 12-19
A X	JP, 8-267679, A (Kojin Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims (Family: none)	1-11 12-19
A X	JP, 10-237234, A (Tamapori K.K.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims (Family: none)	1-11 12-19
A X	JP, 11-105217, A (Tosero K.K.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims (Family: none)	1-11, 17 12-16, 18, 19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2000 (31.07.00)

Date of mailing of the international search report
08 August, 2000 (08.08.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 Z E - 7 5 2	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 2 8 2 6	国際出願日 (日.月.年) 2 8 . 0 4 . 0 0	優先日 (日.月.年) 2 8 . 0 4 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) 日本ゼオン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 7 B 32 B 27 / 00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 7 B 32 B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	J P、11-77924、A (東セロ株式会社)、 23. 3月. 1999 (23. 03. 99)、 【特許請求の範囲】、【0029】 (ファミリーなし)	1-11 12-19
A X	J P、8-267679、A (株式会社興人)、 15. 10月. 1996 (15. 10. 96)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-11 12-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰



4 S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

THIS PAGE BLANK

C (続き) . 関連すると認められる文献

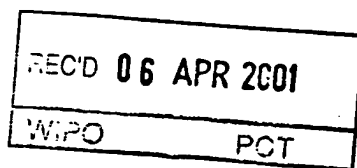
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	J P、10-237234、A (タマポリ株式会社)、 8. 9月. 1998 (08. 09. 98)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-11 12-19
A X	J P、11-105217、A (東セロ株式会社)、 20. 4月. 1999 (20. 04. 99)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-11、 17 12-16、 18、19

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕



出願人又は代理人 の書類記号 ZE-752	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02826	国際出願日 (日.月.年) 28.04.00	優先日 (日.月.年) 28.04.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl7 B32B27/00		
出願人 (氏名又は名称) 日本ゼオン株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 06.11.00	国際予備審査報告を作成した日 22.03.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 平井 裕彰 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 9633

THIS PAGE DI A...

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

1-11

有

請求の範囲

12-19

無

進歩性(IS)

請求の範囲

1-11

有

請求の範囲

12-19

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-19

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

・請求項12-19について

引用文献1(JP、11-77924、A)には、脂環式重合体層、熱可塑性樹脂層、LLDPE層からなる積層体が記載されており(【特許請求の範囲】、【0029】)、そして、樹脂特性等を考慮すれば、請求項12で規定する特性を備えるものであると認められる。

引用文献2(JP、8-267679、A)には、脂環式重合体層、熱可塑性樹脂層、LLDPE層からなる積層体が記載されており(【特許請求の範囲】)、そして、樹脂特性等を考慮すれば、請求項12で規定する特性を備えるものであると認められる。

引用文献3(JP、10-237234、A)には、脂環式重合体層、熱可塑性樹脂層、LLDPE層からなる積層体が記載されており(【特許請求の範囲】)、そして、樹脂特性等を考慮すれば、請求項12で規定する特性を備えるものであると認められる。

・請求項12-16、18、19について

引用文献4(JP、11-105217、A)には、脂環式重合体層、熱可塑性樹脂層、LLDPE層からなる積層体が記載されており(【特許請求の範囲】、【0044】)、そして、樹脂特性等を考慮すれば、請求項12で規定する特性を備えるものであると認められる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 B32B 27/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/66357 (43) 国際公開日 2000年11月9日(09.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02826 (22) 国際出願日 2000年4月28日(28.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/122999 1999年4月28日(28.04.99) JP 特願平11/142555 1999年5月24日(24.05.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 川田敬一(KAWATA, Keiichi)(JP/JP) 篠原尚樹(SHINOHARA, Naoki)(JP/JP) 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: LAYERED PRODUCT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54)発明の名称 積層体及びその製造方法 (57) Abstract A multilayered product comprising (A) at least one alicyclic polymer layer, (B) at least one thermoplastic resin layer, and (C) at least one resin composition layer comprising an alicyclic polymer and a thermoplastic resin.		

(57)要約

少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体、及びその製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

積層体及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、積層体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、曇りがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂き性またはカット性に優れ、他のものとの密着性が良好で、さらには、平滑性に優れた積層体及びその製造方法に関する。本発明の積層体は、食品、錠剤薬品、雑貨、日用品などの包装材料（ラップフィルムを含む）、プラスチック製容器などの用途に好適である。

10

背景技術

従来、食品包装用フィルム、薬品包装用フィルム、農業用フィルム、プラスチック製容器などにおいて、種々の樹脂材料が単層で、あるいは多層の積層体として用いられてきた。しかし、汎用のポリ塩化ビニル樹脂やポリ塩化ビニリデン樹脂などの樹脂材料は、ダイオキシンや環境ホルモンなどの生命環境や人体に悪影響を及ぼす物質を発生するおそれのあることが指摘されている。そのため、包装材料などの分野では、塩素原子を含まない環境安全性の高い樹脂材料への転換が進められており、多くの研究開発が行われるようになってきた。

15

20

そのような研究開発の中で、ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルム、ノルボルネン系付加重合体層とポリオレフィン樹脂層とを積層してなる積層フィルム（特開平 8-72210 号公報）などが提案されている。ノルボルネン系付加重合体としては、ノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加共重合体が代表的なものであり、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂と同様、ダイオキシンや環境ホルモンなどの生命環境や人

25

体に悪影響を及ぼす物質を発生するおそれがない樹脂材料である。

- 5 ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルムは、透明性が高く、低吸湿性である。しかし、この単層フィルムは、耐油性や耐油脂性が不十分であるため、包装材料として、食品と直接接触するような形態で使用する
- と、食品の種類によっては、該フィルムにひび割れや曇りが生じやすい。また、この単層フィルムは、他の物との密着性に劣り、密着包装が要求される分野などには適していない。さらに、この単層フィルムは、ある程度の吸湿性が要求される分野などには適していない。

- 10 ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルムの前記欠点は、他の熱可塑性樹脂層と積層した積層フィルムとすることにより改善することができる。他の熱可塑性樹脂層としては、ポリオレフィン樹脂層やポリアミド樹脂層などが挙げられる。しかし、ノルボルネン系付加重合体層を含む積層フィルムは、例えば、ラップフィルムなどのように、引き伸ばして使用する用途に適用した場合、引き伸ばした部分に白いしわが生じたり、層間
- 15 剥離して、一方の層が破断したりするなどの不具合が生じやすかった。

また、この積層フィルムは、引き裂き性またはカット性が不十分であるため、例えば、ラップフィルムなどとして使用する場合、作業性が悪いという問題があった。さらに、この積層フィルムは、高度の透明性と表面平滑性とを両立させることが困難であった。

- 20 ノルボルネン系付加重合体層を含む積層フィルムの前記欠点の原因としては、ノルボルネン系付加重合体と他の熱可塑性樹脂との相溶性が不足していること、各層間の界面での密着性が不十分であること、各層の伸び率が異なることなどが考えられる。しかし、従来技術では、これらの欠点を十分に克服した積層体は提案されていなかった。

- 25 ノルボルネン系付加重合体からなる単層フィルムの欠点を改善するために、ノルボルネン系付加重合体とポリオレフィン樹脂とをブレンドした樹脂組成物を用いてフィルムを形成する方法では、ノルボルネン系付加重合

体からなる単層フィルムの強度を保持したままで、高度の透明性と表面平滑性に優れたフィルムを得ることが困難である。

発明の開示

5 本発明の目的は、ノルボルネン系重合体に代表される脂環式重合体からなる樹脂層を含有する多層の積層体であって、曇りがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂き性またはカット性に優れ、他のものとの密着性が良好で、さらには、平滑性に優れた積層体及びその製造方法を提供することにある。

10 また、本発明の目的は、脂環式重合体層とその他の熱可塑性樹脂層とを含有する多層の積層体であって、透明性、耐熱性、低透湿性、カット性、機械的強度などに優れ、層間剥離が生じ難い積層体及びその製造方法を提供することにある。

15 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物層(C)を組み合わせて多層の積層体を形成したところ、曇りがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂き性またはカット性に優れ、他のものとの密着性が良好な積層体の得られることを見いだした。

20 樹脂組成物層(C)は、多層の積層体の中間層として配置することが好ましい。脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との間に樹脂組成物層(C)を配置すると、層間剥離を高度に抑制することができる。2つの脂環式重合体層(A)の間に樹脂組成物層(C)を配置した層構成を有する積層体は、高度の表面平滑性を有している。

25 樹脂組成物層(C)中の熱可塑性樹脂としては、小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを用いると、より一層優れた諸特性を有する積層体を得ることがで

きる。

小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含有する樹脂層(D)は、例えば、脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との間に配置した場合、層間剥離を高度に抑制することができる。この樹脂層(D)は、該直鎖状低密度ポリオレフィン単独から形成されたものであっても、あるいは、該直鎖状低密度ポリオレフィンと他の熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物から形成されたものであってもよい。該直鎖状低密度ポリオレフィンと脂環式重合体とを含有する樹脂組成物から形成された樹脂層(D)は、前述の樹脂組成物層(C)に包含される。

樹脂組成物層(C)は、脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)とを有する積層体の製造工程で排出される廃材を利用して形成することができ、それによって、廃材の有効利用が図れるとともに、脂環式重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を高めることもできる。すなわち、樹脂組成物層(C)は、好ましくは、脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)とを熔融混練することにより、形成することができる。

脂環式重合体と小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含む樹脂組成物は、新規なものであり、かつ、該樹脂組成物層は、前述の如き機能を発揮することができる。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体が提供される。

また、本発明によれば、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の小角X線散乱

法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含む樹脂層(D)を有する多層構造の積層体が提供される。

さらに、本発明によれば、脂環式重合体と小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンとを含む樹脂組成物が提供される。

さらにまた、本発明によれば、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)と少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)を含む積層材を熔融混練して樹脂組成物を作製し、次いで、該樹脂組成物と、脂環式重合体または熱可塑性樹脂もしくはこれらの両者と押出成形する多層の積層体の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

1. 脂環式重合体

本発明に使用される脂環式重合体は、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有する重合体である。機械的強度や耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含む重合体が好適である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋架け環、これらの組み合わせ多環などが挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であり、それによって、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性を高度にバランスすることができる。

脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、その上限は100重量%で

- ある。脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくない。脂環式重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。すなわち、脂環式構造を有するモノマーの単独重合体または共重合体のみならず、それと共重合可能な非脂環式モノマーとの共重合体を使用することができる。また、脂環式重合体は、重合後、主鎖または側鎖の不飽和結合に水素添加して飽和結合にするなどの処理を行ったものであってもよい。

- 脂環式重合体としては、例えば、(1) ノルボルネン系重合体、(2) 単環の環状オレフィン系重合体、(3) 環状共役ジエン系重合体、(4) ビニル系環状炭化水素重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物、並びに環状共役ジエン系重合体及びその水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物がより好ましい。

15 (1) ノルボルネン系重合体

- ノルボルネン系重合体としては、格別な制限はなく、例えば、特開平 3-14882 号公報や特開平 3-122137 号公報などに開示される方法によって、ノルボルネン系モノマーを開環重合または付加重合して得られる重合体が挙げられる。ノルボルネン系重合体には、ノルボルネン系モノマーの単独重合体、2 種以上のノルボルネン系モノマーの共重合体、ノルボルネン系モノマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、並びにこれらの変性物が包含される。変性物としては、前述の水素添加物のほかに、エポキシ変性物、無水マレイン酸変性物など極性基の導入による変性物などが含まれる。

- 25 ノルボルネン系重合体の具体例としては、①ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体及びその水素添加物、②ノルボルネン系モノマーの付加型（共）重合体、③ノルボルネン系モノマーとビニル系モノマーとの付加

型共重合体等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性や耐油性、耐油脂性などの観点から、ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体の水素添加物が特に好ましい。

5 ノルボルネン系モノマーは、上記各公報や特開平 2-227424 号公報、特開平 2-276842 号公報などに開示されている公知のモノマーである。

ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ビシクロ [2. 2. 1] -
ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ [2.
2. 1] -ヘプト-2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ [2. 2.
10 1] -ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト
-2-エン、5-ブチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、
5-ヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-オクチ
ル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビ
シクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ
15 [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ [2. 2.
1] -ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト
-2-エン、5-プロベニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エ
ン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-
エン、5-シアノ-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-メ
20 チル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-
エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-
エン、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピ
オネイト、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-5-エニル-2-メチルオ
クタネイト、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン-5, 6-ジカ
25 ルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト
-2-エン、5, 6-ジ（ヒドロキシメチル）-ビシクロ [2. 2. 1]
-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピルビシクロ [2. 2.

- 1] -ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシービシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカ-3, 7-ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン)、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカ-3-エン、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}] ウンデカ-3, 7-ジエン、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}] ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}] ウンデカ-3-エン、テトラシクロ [7. 4. 0. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}] -トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン (別名: 1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ [8. 4. 0. 1^{11, 14}. 0^{3, 8}] -テトラデカ-3, 5, 7, 12-11-テトラエン (別名: 1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン)、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン (慣用名: テトラシクロドデセン)、8-メチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -ドデカ-3-エン、8

ーヒドロキシメチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ー
 ドデカー 3 ーエン、8 ーカルボキシーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}.
 1^{7, 10}] ードデカー 3 ーエン、8 ーシクロペンチルーテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ードデカー 3 ーエン、8 ーシクロヘキシルー
 5 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ードデカー 3 ーエン、8
 ーシクロヘキセニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ー
 ドデカー 3 ーエン、8 ーフェニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}.
 1^{7, 10}] ードデカー 3 ーエン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.
 7. 0^{9, 13}] ペンタデカー 3, 10 ージエン、ペンタシクロ [7. 4.
 10 0. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}. 0^{2, 7}] ーペンタデカー 4, 11 ージエンなどが
 挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以
 上を組み合わせ用いることができる。ノルボルネン系重合体は、ノルボ
 ルネン系モノマーと、それと共重合可能な他のモノマーとの共重合体で
 15 あってもよい。ノルボルネン系重合体中のノルボルネン系モノマー結合量
 の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好
 ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、それ
 によって、耐熱性、伸び特性などを高度にバランスさせることができる。

ノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとしては、例
 20 えば、エチレン、プロピレン、1 ーブテン、1 ーペンテン、1 ーヘキセン、
 3 ーメチル ー 1 ーブテン、3 ーメチル ー 1 ーペンテン、3 ーエチル ー 1 ー
 ペンテン、4 ーメチル ー 1 ーペンテン、4 ーメチル ー 1 ーヘキセン、4,
 4 ージメチル ー 1 ーヘキセン、4, 4 ージメチル ー 1 ーペンテン、4 ーエ
 チル ー 1 ーヘキセン、3 ーエチル ー 1 ーヘキセン、1 ーオクテン、1 ーデ
 25 セン、1 ードデセン、1 ーテトラデセン、1 ーヘキサデセン、1 ーオクタ
 デセン、1 ーエイコセンなどの炭素数2～20のエチレンまたは α ーオレ
 フィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4 ージメ

チルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン; 1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン; などが挙げられる。これらのビニル系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

ノルボルネン系モノマーまたはノルボルネン系モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの重合方法及び水素添加方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

(2) 単環の環伏オレフィン系重合体

単環の環伏オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環伏オレフィン系モノマーの付加(共)重合体を挙げることができる。

(3) 環状共役ジエン系重合体

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系モノマーを1, 2-または1, 4-付加重合した(共)重合体、及びその水素添加物などを挙げるることができる。

(4) ビニル系環状炭化水素系重合体

ビニル系環状炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号公報に開示されているビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンなどのビニル系環状炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭63-43910号公報や特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重

合体の芳香環部分を水素添加した物などを挙げることができる。

また、脂環式重合体は、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの極性基を有するものであってもよい。

極性基を有する脂環式重合体は、例えば、(i) 前記脂環式重合体に極性基を有する化合物を変性反応により導入することによって、あるいは(i) 極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合することによって得られる。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニル基、アミノ基などが挙げられる。

脂環式重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせを用いることができる。

脂環式重合体は、その分子量によって特に制限されない。脂環式重合体の分子量は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) で、通常1,000~1,000,000、好ましくは5,000~500,000、より好ましくは10,000~250,000である。脂環式重合体の重量平均分子量 (Mw) がこの範囲にあるときに、耐熱性、接着性、積層体の平滑性などが高度にバランスされる。

脂環式重合体の分子量分布は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするGPCで測定される重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。

重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) の範囲及び測定法は、特にノルボルネン系重合体に適合するものであるが、それに限定されるものではない。上記方法で重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式重合体の場合には、通常の熔融加工法により樹脂層を形成し得る程度の熔融粘度や重合度を有するものが用いられる。

脂環式重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常 50℃以上、好ましくは 70℃以上、より好ましくは 100℃以上、最も好ましくは 125℃以上である。ガラス転移温度の上限は、通常 200℃程度である。

5 2. 熱可塑性樹脂

本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、前述の脂環式重合体以外の熱可塑性樹脂である。

本発明の積層体で使用される熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン（低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンなど）、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、アイオノマーなどのポリオレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド樹脂；エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体などのエチレン共重合体；ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。これらの中でも、包装材料などの用途には、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が好適である。

脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物層(C)を形成するのに用いられる熱可塑性樹脂として、小角X線散乱法により測定される長周期が 275 オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを用いることができる。

熱可塑性樹脂の種類を整理するために、小角X線散乱法により測定される長周期が 275 オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを直鎖状低密度ポリオレフィン(d)と表記し、そして、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)を包含する熱可塑性樹脂を熱可塑性樹脂(b)、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)以外の熱可塑性樹脂を熱可塑性樹脂(b1)と表記し、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)以外のポリオレフィン樹脂をポリ

オレフィン樹脂(b2)と表記する。

3. 直鎖状低密度ポリオレフィン

本発明では、脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物層(C)を形成するのに用いられる熱可塑性樹脂(b)として、小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィン(d)を用いることができる。また、該直鎖状低密度ポリオレフィン(d)は、それ単独で、あるいは他の熱可塑性樹脂との樹脂組成物として、樹脂層(D)を形成することができる。直鎖状低密度ポリオレフィン(d)の長周期は、好ましくは260オングストローム以下、より好ましくは245オングストローム以下である。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d)を脂環式重合体と熔融混練(ブレンド)した樹脂組成物を用いて樹脂組成物層(C)を形成して、該樹脂組成物層(C)を脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との間に配置した場合に、層間剥離をより一層効果的に防ぐことができる。この場合、熱可塑性樹脂層(B)を形成する熱可塑性樹脂(b)と直鎖状低密度ポリオレフィン(d)は、同じであっても、異なってもよい。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d)を含有する樹脂層(D)を脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との間に配置した場合に、脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との間の層間剥離を効果的に防ぐことができ、かつ、機械的強度に優れた積層体を得ることができる。この場合、樹脂層(D)に隣接する熱可塑性樹脂層(B)を形成する熱可塑性樹脂としては、通常、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)とは異なる熱可塑性樹脂(b1)を使用するが、同じであってもよい。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d)のラメラ厚みは、好ましくは145オングストローム以下、より好ましくは140オングストローム以下である。直鎖状低密度ポリオレフィン(d)のラメラ厚みが薄いほど、得られる積層体の強度が高くなる傾向を示す。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) は、その広角X線で測定される結晶化度が、好ましくは20～85%、より好ましくは35～70%、特に好ましくは45～65%である。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) の密度 (ASTM D-1505 準拠して測定した値) は、好ましくは0.8～1.0 g/cm³、より好ましくは0.85～0.97 g/cm³である。ASTM D-1238に準拠して190℃で測定した直鎖状低密度ポリオレフィン(d) のメルトフローレートは、好ましくは0.01～10 g/10分、より好ましくは0.5～7 g/10分である。直鎖状低密度ポリオレフィン(d) の融点
10 は、好ましくは80～150℃、より好ましくは90～130℃である。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) は、その製造方法によって、特に限定されないが、メタロセン触媒を用いて重合したものが好適である。メタロセン触媒としては、例えば、ジルコニウム、チタニウム、ハフニウム、
15 ヴァナジウム、ニオブ、タンタル、クロム等の遷移金属のシクロペンタジエニル誘導体や、該シクロペンタジエニル誘導体と、アルミノキサンのごとき有機アルミニウム化合物とを組み合わせたものが挙げられる。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) の重合は、溶媒を使用しない、気相法によって行うのが好ましい。気相法で重合することにより、不要な副生成物を含まない直鎖状低密度ポリオレフィン(d) が得られやすい。メタ
20 ロセン触媒によって重合された直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を用いることによって、積層体の機械的強度などが向上する。

直鎖状低密度ポリオレフィン(d) のモノマー組成は、特に制限されないが、例えば、エチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン；
25 ；を単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、酢酸ビニルなどの他の共重合可能なモノマーを共重合成分として使用することができる。本発明において、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)

としては、エチレンと α -オレフィンとの共重合体が、積層体の曇りを少なくし、かつ、層間剥離し難くするために好ましい。直鎖状低密度ポリオレフィン(d)として、特に、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体等が好ましい。

5 4. その他の成分

本発明においては、必要に応じて、脂環式重合体及び／または熱可塑性樹脂に、添加剤等の各種成分を配合することができる。

添加剤としては、樹脂工業界で一般に用いられているものであれば格別な制限はなく、例えば、硬化剤、硬化促進剤、硬化助剤、フィラー、耐熱
10 安定剤、耐候安定剤、難燃剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、着色剤（染科、顔科）、天然油、合成油、ワックス、老化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などが挙げられる。これらの添加剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせ、本発明の目的を損なわない範囲内で、適量が用いられる。

15 本発明においては、積層体に強度または柔軟性を付与する観点から、脂環式重合体及び／または熱可塑性樹脂に、ゴム質重合体を配合することができる。

ゴム質重合体としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソプレン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・イソプレン三元共重合体ゴムなどのジエン系ゴム；これらのジエン系ゴムの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体等のエチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・その他の α -オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン
20 共重合体、 α -オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などの α -オレフィン・ジエン系重合体ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、ア
25

クリルゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などの芳香族ビニル系重合体、及びこれらの水素添加物などの熱可塑性エラストマー；ウレタン系
5 熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1，2－ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー；などが挙げられる。

ゴム質重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ゴム質重合体の配合割合は、脂環式重合体または熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70
10 重量部以下、より好ましくは50重量部以下であり、その下限は0重量部である。

5. 積層体

本発明の積層体(I)は、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重合体
15 と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体である。

本発明の積層体は、脂環式重合体層(A)、熱可塑性樹脂層(B)、及び脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体であればよく、これらの層はそれぞれ1層ずつであっても
20 よいし、複数の層であってもよい。

本発明の積層体の多層構成の具体例としては、

- (1) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)、
- (2) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／熱可塑性樹脂層(B)、
- 25 (3) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)、
- (4) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／樹脂組

成物層(C)／熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／熱可塑性樹脂層(B)

などの(B)/(C)/(A)〔=(A)/(C)/(B)〕の基本的な層構造を1つ以上含有する積層体(I-1)が挙げられる。

- 5 このような層構造を含有する積層体(I-1)は、熱可塑性樹脂層(B)と脂環式重合体層(A)との間に樹脂組成物層(C)を介在させることによって、透湿性を調整することができ、かつ、引き裂き性やカット性を向上させ、さらには、各層の界面における剥離を生じにくくさせることができる。

本発明の積層体の他の具体例としては、

- 10 (5) 熱可塑性樹脂層(B)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／熱可塑性樹脂層(B)

のように、(A)/(C)/(A)の層構造を含有する積層体(I-2)を挙げることができる。このような層構造を有する積層体(I-2)は、2つの脂環式重合体層(A)で樹脂組成物層(C)を挟むことによって、表面平滑性の高い

- 15 積層体とすることができる。

本発明の積層体(I)は、前記の(1)～(5)で示される積層体が好ましく、(1)、(2)、及び(5)で示される積層体がより好ましく、表面平滑性や外観、カット性などの観点からは、(5)で示される積層体が特に好ましい。また、他の物との密着性の観点からは、最外層に熱可塑性樹脂層(B)

- 20 が配置されている積層体が好ましく、両最外層に熱可塑性樹脂層(B)が配置されている積層体が特に好ましい。

しかし、本発明の積層体(I)は、前記の(1)～(5)で示される積層体に限定されず、例えば、

- 25 (6) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／熱可塑性樹脂層(B)、

(7) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)、

- (8) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)、
- (9) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／熱可塑性樹脂層(B)／脂環式重合体層(A)、
- 5 (10) 熱可塑性樹脂層(B)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)、
- (11) 熱可塑性樹脂層(B)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)、
- (12) 熱可塑性樹脂層(B)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／熱可塑性樹脂層(B)
- 10 などの様々な層構造を有する積層体であってもよい。

脂環式重合体としては、ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体の水素添加物が好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が好ましい。該水素添加物からなる脂環式重合体層(A)を脂環式重合体層(A1)と表記し、該ポリオレフィン樹脂層をP O層(B1)と表記すると、このような脂環式重合体層(A1)とP O層(B1)を含有する好ましい積層体の具体例としては、

15

- (13) P O層(B1)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A1)、
- (14) P O層(B1)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A1)／樹脂組成物層
- 20 (C)／P O層(B1)、
- (15) P O層(B1)／脂環式重合体層(A1)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A1)／P O層(B1)
- などが挙げられる。

樹脂組成物層(C) を形成する樹脂組成物として、脂環式重合体と直鎖状低密度ポリオレフィン(d) とを含有する樹脂組成物を用いることができる。直鎖状低密度ポリオレフィン(d) を含有する樹脂組成物層(C) を樹脂組成物層(C1)と表記すると、含有する好ましい積層体の具体例として

25

は、

(16) P O 層 (B1) / 樹脂組成物層 (C1) / 脂環式重合体層 (A1)、

(17) P O 層 (B1) / 樹脂組成物層 (C1) / 脂環式重合体層 (A1) / 樹脂組成物層 (C1) / P O 層 (B1)、

5 (18) P O 層 (B1) / 脂環式重合体層 (A1) / 樹脂組成物層 (C1) / 脂環式重合体層 (A1) / P O 層 (B1)

などが挙げられる。

P O 層 (B1) を形成するポリオレフィン樹脂と樹脂組成物層 (C1) に含まれる直鎖状低密度ポリオレフィン (d) は、同じであっても、異なっている
10 もよい。

本発明の積層体 (I) の厚みは、積層体の使用目的に応じて適宜選択することができる。積層体の厚みは、通常 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ 、好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ 、より好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 程度である。

本発明の積層体において、脂環式重合体層 (A) と熱可塑性樹脂層 (B) と樹脂組成物層 (C) の各々の厚みは、特に限定されないが、透明性を高く
15 する観点から、脂環式重合体層 (A) の厚みは、通常 $0.1 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 600 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 180 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、熱可塑性樹脂層 (B) の厚みは、通常 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.15 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ま
20 しくは $0.2 \sim 250 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、樹脂組成物層 (C) の厚みは、通常 $0.02 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 400 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.07 \sim 75 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

脂環式重合体層 (A) と熱可塑性樹脂層 (B) との厚み比率 [(A):(B)] は、
25 通常 $1:99 \sim 70:30$ 、好ましくは $5:95 \sim 55:45$ である。厚み比率は、各層の合計厚み基準あり、以下、同じである。樹脂組成物層 (C) の厚みは、脂環式重合体層 (A) と熱可塑性樹脂層 (B) との合計厚み

(100%) に対して、通常5～100%、好ましくは10～70%である。樹脂組成物層(C)の厚みを小さくすると、透明性が向上する傾向がみられ、この厚みを大きくすると、透湿性を低下させることができ、引き裂き性やカット性が向上する傾向がみられる。

- 5 樹脂組成物層(C) 中における脂環式重合体(a) と熱可塑性樹脂(b) との含有割合〔(a):(b)〕は、体積比で、通常1:99～90:10、好ましくは5:95～70:30、より好ましくは10:90～60:40である。この含有割合を脂環式重合体層(A) と熱可塑性樹脂層(B) との厚み比率に近づけると、廃材の利用効率が高まり、ひいては、生産効率を高めることができる。

- 本発明の他の積層体(II)は、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含む樹脂層(D)を有する多層構造の積層体である。前述の積層体(I)と区別する観点からは、樹脂層(D)は、樹脂成分として、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)を単独で含む樹脂層であるか、あるいは直鎖状低密度ポリオレフィン(d)とその他の熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物層であるということができる。

- 積層体(II)の具体例としては、熱可塑性樹脂層(B)／樹脂層(D)／脂環式重合体層(A)が代表的なものである。熱可塑性樹脂層(B)と脂環式重合体層(A)との間に樹脂層(D)を介在させることにより、透湿性を調整することができ、かつ、引き裂き性やカット性を向上させ、さらに、各層の界面における剥離を生じにくくさせることができる。

- 直鎖状低密度ポリオレフィン(d)を含む樹脂層(D)は、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)単独から形成されるか、あるいは、直鎖状低密度ポリオレフィン(d)と脂環式重合体を含む樹脂組成物から形成されることが好ましい。直鎖状低密度ポリオレフィン(d)と他の熱可塑性

樹脂を含有する樹脂組成物を用いる場合には、他の熱可塑性樹脂の含有割合は、通常50体積%以下、好ましくは30体積%以下、より好ましくは10%以下である。

5 積層体(II)の厚みは、積層体の使用目的に応じて適宜選択することができる。積層体の厚みは、通常0.5 μ m~5mm、好ましくは1 μ m~2mm、より好ましくは5 μ m~1mm程度である。

脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との厚み比率〔(A):(B)〕は、通常1:99~70:30、好ましくは5:95~55:45である。樹脂層(D)の厚みは、脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との合計
10 厚み100に対して、通常5~100、好ましくは10~70である。樹脂層(D)の厚みを小さくすると、透明性が向上する傾向がみられ、この厚みを大きくすると、透湿性を低下させることができ、引き裂き性やカット性が向上する傾向がみられる。

6. 積層体の製造方法

15 本発明の積層体は、その製造方法によって特に限定されず、例えば、各層を熔融成形法や溶液流延法で形成した後、張り合わせることによって得ることができる。また、各層を構成する樹脂成分を共押出することによっても得ることができる。これらの方法を組み合わせてもよい。

20 溶液流延法の実例としては、バーコーター、Tダイ、バー付きTダイ、ドクターナイフ、メイア・バー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて、支持体上に樹脂材料を含有する溶液を塗布もしくは流延させ、乾燥させる方法が挙げられる。また、スプレー、ハケ、ロール、スピンコート、デッピングなどで塗布する方法を採用してもよい。1回の塗布で所望の膜厚が得られない場合には、繰り返し塗布することができる。

25 熔融成形法の実例としては、Tダイを用いた方法やインフレーション法などの熔融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。脂環式重合体からなる層をカレンダー法により形成するには、脂環式重合

体をそのガラス転移温度より30～150℃高い温度に加熱して熔融させ、熔融重合体を、並設されかつ逆方向に回転する一組のカレンダーロールのロール間隙に導き、次いで、該ロール間隙からシート状もしくはフィルム状に引き出す方法が挙げられる。カレンダーロールの温度は、通常、150～230℃に調整する。カレンダーロール群としては、逆L型4本、Z型4本、または傾斜Z型4本に配置したロール群を挙げることができる。

本発明の積層体の好適な製造方法は、少なくとも1層の脂環式重合体層(A)と少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)を含有する積層材を熔融混練して樹脂組成物を作製し、次いで、該樹脂組成物と、脂環式重合体または熱可塑性樹脂もしくはこれらの両者と押出成形する多層の積層体の製造方法である。

この製造方法で使用する積層材は、脂環式重合体層及び熱可塑性樹脂層を少なくとも有する。このような積層材としては、脂環式重合体層及び熱可塑性樹脂層が積層されてなる積層体や、脂環式重合体層、脂環式重合体と熱可塑性樹脂との樹脂組成物層が積層されてなる積層体、あるいは、押出成形などで形成された前述の本発明に係る積層体を規格サイズにトリミングした際に生じる廃材などが挙げられる。

熔融押出成形法における押出成形条件は、同程度のガラス転移温度を有する樹脂材料に用いられる一般的な条件と同様であり、例えば、樹脂温度を200～300℃程度にしてTダイなどを通して押し出し、40～100℃程度の温度に設定された引き取りロールで、押し出された積層体を引き取り、積層体を冷却する。ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、樹脂が滞留する部分が極力少なくなるような構造を有するようにする。そのためにはダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

各層を積層するには、各層を形成するための樹脂材料を共押出成形することもできるが、寸法の安定性の観点から、各層を形成するための樹脂材

料を別々に押出成形し、その後、カレンダーや圧延などの方法によって、各層を張り合わせることが好ましい。

本発明の積層体は、そのまま使用することができるが、例えば、袋状に成形したり、シート成形法により容器に形成したりすることができる。

5 7. 用途

本発明の積層体は、幅広い分野で利用することができる。例えば、フィルム形状もしくはシート形状の積層体は、包装用フィルム（ラップフィルムを含む）、農業用フィルム、導電性フィルム、光拡散シート、電子回路基板、絶縁シート、光学材料などに利用することができる。容器形状の積層体は、薬品容器、医薬品容器、薬液容器、食品容器、飲料品容器、輸液バックなどに利用することができ、その他、光拡散板、導光板、液晶基板などにも利用することができる。

実施例

15 以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて、より具体的に説明する。本発明における物性及び特性の測定方法または評価方法は、次の通りである。

(1) ヘイズ（曇価）

ヘイズは、ASTM D-1033に準拠して測定した。

20 (2) 引き伸ばし時の外観

積層体試料（30 cm×30 cm）の両端部（端から5 cm）の部分を両手でつかみ、左右に5 cm程度引き伸ばして、引き伸ばした部分の外観を観察し、以下の基準で評価した。

A：引き伸ばした部分に曇り、しわ、引き裂け線が生じていない。

25 B：引き伸ばした部分に曇り、しわ、引き裂け線が若干生じ、用途により実用範囲が制限される。

C：引き伸ばした部分にくもり、しわ、引き裂け線が明確に生じる。

D：引き伸ばした部分にくもり、しわ、引き裂け線が明確に生じ、その程度がひどい。

(3) 平滑性

積層体の外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

5 A：平滑性に優れている。

B：表面状態は総じて良好であるが、微細な凹凸が局所的に発生し、用途により実用範囲が制限される。

C：部分的に大小の凹凸が発生し、表面が荒れている。

D：ほぼ全域に渡って大小の凹凸が発生し、表面が非常に荒れている。

10 (4) カット性

市販の家庭用食品包装積層体の外箱についているアルミ製カッターを用いて、積層体をカットし、そのときの切れ易さを、以下の基準で評価した。

A：あまり力を加えなくても簡単に切ることができ、カット面は鋭く良好である。

15 B：力を加えると簡単に切ることができ、カット面は良好である。

C：かなり力を加えると切ることができ、カット面が多少乱れる。

D：かなり力を加えても切りづらく、カット面は大きく乱れる。

(5) 層間剥離試験

積層体を引き伸ばした後の各層の剥離状態を目視で観察し、層間剥離の

20 有無を判定した。

(6) 密度

ASTM D-1505に準拠して測定した。

(7) メルトフローレート

ASTM D-1238に準拠して、190℃で測定した。

25 (8) 小角X線散乱法により測定される長周期

直鎖状低密度ポリオレフィンを190℃において、70 kg/cm²の圧力で4分間熔融プレスした後、30℃で4分間急冷して、1 mm厚の板

状に成形し、これを試験片とした。長周期は、理学電機工業（株）製のX線回折装置を用いて、電圧40 kV、電流140 mAの条件で散乱強度曲線を測定し、このデータに基づき、常法に従って算出した。

（9）ラメラ厚み

- 5 前記のX線回折測定で得られる散乱強度曲線から長周期を求めるとともに、示差走査熱量測定（DSC）で得られる融解曲線から直鎖状低密度ポリオレフィンの結晶化度を求め、これらの値に基づき、常法に従ってラメラ厚みを算出した。

〔参考例1〕

- 10 トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3,7-ジエンと8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エンとの開環共重合体を水素添加することにより、重量平均分子量が36,000、分子量分布（Mw/Mn）が2.1、ガラス転移温度が136℃の水素化開環重合体を得た。

- 15 該水素化開環重合体30容量部と、ポリエチレン（結晶化度54%、融点121℃、メルトフローレート2 g/10分）60容量部とを押出成形機で共押出して、水素化開環重合体層を、二つのポリエチレン層で挟み込んだ構造で、ポリエチレン層/水素化開環重合体層/ポリエチレン層の厚み比が1/1/1、合計厚みが約40 μmの積層フィルムを得た。

- 20 〔比較例1〕

- 参考例1で得られた積層フィルムを熔融混練して、樹脂組成物を調製した。該樹脂組成物（水素化開環重合体の含有量=約33容量%）20容量部と、ポリエチレン80容量部とを押出成形機で共押出し、二つのポリエチレン層の間に樹脂組成物層を挟み込んだ構造で、ポリエチレン層/樹脂組成物層/ポリエチレン層の厚み比が2/1/2、合計厚みが約40 μm
25 の積層フィルムを得た。

〔実施例1〕

- 参考例 1 で得られた積層フィルムを熔融混練して得た樹脂組成物、前記水素化開環重合体、及びポリエチレンをそれぞれ押出成形機で共押出して、ポリエチレン層／樹脂組成物層／水素化開環重合体層／樹脂組成物層／ポリエチレン層の順に積層され、各層の厚み比が 3 / 1 / 2 / 1 / 3 で、合計厚みが約 56 μm の積層フィルムを得た。

[実施例 2]

- 積層順序及び各層の厚み比を変更した他は、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン層／水素化開環重合体層／樹脂組成物層／水素化開環重合体層／ポリエチレン層の順に積層され、各層の厚み比が 3 / 1 / 2 / 1 / 3 で、合計厚みが約 13 μm の積層フィルムを得た。

[実施例 3]

- 積層順序及び各層の厚み比を変更した他は、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン層／樹脂組成物層／水素化開環重合体層の順に積層され、各層の厚み比が 2 / 2 / 1 で、合計厚みが約 24 μm の積層フィルムを得た。
- 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 で得られた積層フィルムの評価結果を表 1 に示した。

表 1

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
層構成	PE/BL/PE	PE/BL/COP/ BL/PE	PE/COP/BL/ COP/PE	PE/BL/COP
厚み比率	2 / 1 / 2	3 / 1 / 2 / 1 / 3	3 / 1 / 2 / 1 / 3	2 / 2 / 1
厚み [μm]	40	56	13	24
ヘイズ	35	26	6	12
引伸外観	D	B	A	B
表面平滑性	D	C	A	B
カット性	D	A	A	A

(脚注)

(1) PE : ポリエチレン層

(2) COP : 水素化開環重合体層、

(3) BL : PEとCOPとの樹脂組成物層。

〔比較例 2〕

参考例 1 で得られた水素化開環重合体 30 容量部を押出形成機で押し出
5 して、水素化開環重合体層を形成した。一方、ポリプロピレン〔日本ポリ
オレフィン（株）製、SG510、ピカット軟化点=135℃、密度=1
48℃（DSC法）〕30 容量部を押出形成機で押し出して、ポリプロピ
レン層を形成した。次いで、水素化開環重合体層とポリプロピレン層をカ
レンダーロールにて圧延して張り合せ、水素化開環重合体層とポリプロピ
10 レン層との厚み比が1：1で、合計厚みが約260 μ mの積層フィルムを
作製した。

この積層フィルムのヘイズは、17であった。この積層フィルムを引き
伸ばしたり、折り畳んだりして、ストレスを与えると、曇り、しわ、引き
裂け線などが生じた。また、この積層フィルムに強いストレスを与えると、
15 層間剥離して、引き剥すことができた。

〔実施例 4〕

直鎖状低密度ポリエチレンとして、ラメラ厚み130オングストローム、
長周期235オングストローム、結晶化度54%、密度0.93g/cm³、
メルトフローレート1.7g/10分、ピカット軟化点110℃、融点1
20 21℃の直鎖状低密度ポリエチレンを用いた。この直鎖状低密度ポリエチ
レンは、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）
ジルコニウムジクロライドとトリイソブチルアルミニウムとの混合物にN,
N-ジメチルアニルニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレー
トを添加して得られたメタロセン触媒を用いて重合したエチレン-ヘキセ
25 ン共重合体である。

この直鎖状低密度ポリエチレン6 容量部を押出形成機で押し出して直鎖
状低密度ポリオレフィン層を形成し、前記水素化開環重合体30 容量部を

押出成形機で押し出して水素化開環重合体層を形成し、ポリプロピレン (SG-510) 30 容量部を押出成形機で押し出してポリプロピレン層を形成し、そして、ポリプロピレン層と水素化開環重合体層との間に直鎖状低密度ポリオレフィン層を挟んで密着させ、カレンダーロールにて圧延して張り合わせ、ポリプロピレン層／直鎖状低密度ポリオレフィン層／水素化開環重合体層の順に積層され、厚み比が 10 / 2 / 10 で、合計厚みが約 260 μ m の積層フィルムを得た。

積層該フィルムは、3 層構造であるにもかかわらず比較例 2 の積層フィルムと同様のヘイズ値 17 を有していた。該積層フィルムを引き伸ばしたり、折り畳んだしして、ストレスを与えたが、曇り、しわ、引き裂け線などは生じなかった。また、ポリプロピレン層と水素化開環重合体層との間には、直鎖状低密度ポリオレフィン層を介して、完全に密着しており、剥離することはなかった。さらに、この積層フィルムは、引き裂き性及びカット性にも優れていた。

15 [実施例 5]

前記直鎖状低密度ポリオレフィン 7 重量部と前記水素化開環重合体 3 重量部とを混練し、混練物 6 容量部を押出成形機で押し出して、直鎖状低密度ポリオレフィンと水素化開環重合体を含む樹脂組成物層を形成し、そして、該樹脂組成物層を実施例 4 の直鎖状低密度ポリオレフィン層と置き換えた他は実施例 4 と同様にして、合計厚み約 260 μ m の積層フィルムを得た。得られた積層フィルムは、水素化開環重合体と直鎖状低密度ポリオレフィンとを含む樹脂組成物層が積層されているにもかかわらず、ヘイズは 20 であった。該積層フィルムを引き伸ばしたり、折り畳んだりして、ストレスを与えたが、曇り、しわ、引き裂け線などが生じなかった。また、各層の間は、密着し、剥離することはなかった。さらに、この積層フィルムは、引き裂き性及びカット性にも優れていた。

産業上の利用可能性

本発明の積層体は、曇りがなく、透明性及び耐熱性が高く、引き裂き性あるいはカット性に優れ、低透湿性で、他の物との接着性が良好であるので、例えば、食品包装用フィルム（ラップフィルムを含む）、医薬品包装用フィルム、農業用フィルム、各種プラスチック製容器などの幅広い用途で5 使用することができる。

請求の範囲

1. 少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の脂環式重合体と熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物層(C)を有する多層構造の積層体。
2. 樹脂組成物層(C)中に含有される熱可塑性樹脂が、少なくとも1層の小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンである請求項1記載の積層体。
3. 脂環式重合体層(A)を形成する脂環式重合体が、ノルボルネン系重合体である請求項1記載の積層体。
4. ノルボルネン系重合体が、ノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物である請求項3記載の積層体。
5. 多層構成が、
(i) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)、
(ii) 熱可塑性樹脂層(B)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／熱可塑性樹脂層(B)、または
(iii) 熱可塑性樹脂層(B)／脂環式重合体層(A)／樹脂組成物層(C)／脂環式重合体層(A)／熱可塑性樹脂層(B)
である請求項1記載の積層体。
6. 脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との合計厚み比率〔(A):(B)〕が1:99～70:30である請求項1記載の積層体。

7. 樹脂組成物層(C)の厚み比率が、脂環式重合体層(A)と熱可塑性樹脂層(B)との合計厚み(100%)に対して、5~100%である請求項1記載の積層体。
- 5 8. 脂環式重合体層(A)の厚みが0.1~180 μ mで、熱可塑性樹脂層(B)の厚みが0.2~250 μ mで、そして、樹脂組成物層(C)の厚みが0.07~75 μ mである請求項1記載の積層体。
9. 厚みが0.5 μ m~5mmである請求項1記載の積層体。
- 10 10. フィルム状もしくはシート状である請求項1記載の積層体。
11. 容器形状に成形されている請求項1記載の積層体。
- 15 12. 少なくとも1層の脂環式重合体層(A)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層(B)、及び少なくとも1層の小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンを含む樹脂層(D)を有する多層構造の積層体。
- 20 13. 直鎖状低密度ポリオレフィンが、小角X線散乱法により測定される長周期が275オングストローム以下で、ラメラ厚みが145オングストローム以下である請求項12記載の積層体。
- 25 14. 直鎖状低密度ポリオレフィンが、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体である請求項12記載の積層体。
15. 多層構成が、脂環式重合体層(A)/樹脂層(D)/熱可塑性樹脂層

(B) である請求項 1 2 記載の積層体。

1 6. 樹脂層 (D) が、樹脂成分として、小角 X 線散乱法により測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィン
5 を単独で含有するものである請求項 1 2 記載の積層体。

1 7. 脂環式重合体と小角 X 線散乱法により測定される長周期が 2 7 5 オングストローム以下の直鎖状低密度ポリオレフィンとを含有する樹脂組成物。

10

1 8. 少なくとも 1 層の脂環式重合体層 (A) と少なくとも 1 層の熱可塑性樹脂層 (B) を含有する積層材を熔融混練して樹脂組成物を作製し、次いで、該樹脂組成物と、脂環式重合体または熱可塑性樹脂もしくはこれらの両者とを押出成形する多層の積層体の製造方法。

15

1 9. 押出成形が、樹脂温度を 2 0 0 ~ 3 0 0 °C にして T ダイを通して押し出し、4 0 ~ 1 0 0 °C の温度に設定された引き取りロールで、押し出された積層体を引き取り、その後、積層体を冷却する工程を含むものである請求項 1 8 記載の製造方法。

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.⁷ B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.⁷ B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP, 11-77924, A (Tosero K.K.), 23 March, 1999 (23.03.99), Claims; Par. No. [0029] (Family: none)	1-11 12-19
A X	JP, 8-267679, A (Kojin Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims (Family: none)	1-11 12-19
A X	JP, 10-237234, A (Tamapori K.K.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims (Family: none)	1-11 12-19
A X	JP, 11-105217, A (Tosero K.K.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims (Family: none)	1-11, 17 12-16, 18, 19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2000 (31.07.00)

Date of mailing of the international search report
08 August, 2000 (08.08.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02826

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 7 B 3 2 B 2 7 / 0 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 7 B 3 2 B

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	J P、11-77924、A (東セロ株式会社)、 23. 3月. 1999 (23. 03. 99)、 【特許請求の範囲】、【0029】 (ファミリーなし)	1-11 12-19
A X	J P、8-267679、A (株式会社興人)、 15. 10月. 1996 (15. 10. 96)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-11 12-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰



4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	J P、10-237234、A (タマポリ株式会社)、 8. 9月. 1998 (08. 09. 98)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-11 12-19
A X	J P、11-105217、A (東セロ株式会社)、 20. 4月. 1999 (20. 04. 99)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-11、 17 12-16、 18、19